

Helsinki 8.8.2000

PCT / 00 / 00534

10/018087
REC'D 28 AUG 2000

WIPO

PCT

4
ETUOIKEUSTODISTUS
PRIORITY DOCUMENT



Hakija
Applicant

Kemira Chemicals Oy
Helsinki

Patenttihakemus nro
Patent application no

991365

Tekemispäivä
Filing date

15.06.1999

Kansainvälinen luokka
International class

D21C

Keksinnön nimitys
Title of invention

"Valkaisuaktivaattori ja menetelmä aktivaattorin käyttämiseksi"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista ja tiivistelmästä.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims and abstract originally filed with the Finnish Patent Office.

Eija Solja
Eija Solja
Apulaistarkastaja

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Maksu 300,- mk
Fee 300,- FIM

Osoite: Arkadiankatu 6 A Puhelin: 09 6939 500 Telefax: 09 6939 5328
P.O.Box 1160 Telephone: + 358 9 6939 500 Telefax: + 358 9 6939 5328
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

Valkaisuaktivaattori ja menetelmä aktivaattorin käyttämiseksi

Keksintö koskee valkaisuaktivaattoria, jolla voidaan parantaa valkaistujen, ligniiniä sisältävien massojen opasiteettia ja menetelmää aktivaattorin käyttämiseksi.

Paperin läpikuultamattomuutta kuvaa opasiteetti, joka on vaaleuden ohella eräs tärkeä massan ominaisuus paperin valmistuksessa. Lähes poikkeuksetta massan opasiteetti kuitenkin laskee vaaleuden noustessa. Nykyisin mekaanisia massoja valkaistaan yhä useammin vetyperoksidilla. Myös ditioniittivalkaisua käytetään, joko yhdessä tai yksin peroksidivalkaisun kanssa, jolloin ditioniitti käytetään joko jauhinvalkaisuna tai jälkivalkaisuna. Massojen, etenkin mekaanisten massojen peroksidivalkaisussa opasiteetin lasku havaitaan selvästi, kun taas ditioniittivalkaisu ei välttämättä alenna opasiteettia. Yleensä massan opasiteetti laskee sitä enemmän, mitä vaaleammaksi massa valkaistaan (kuva 1). Tietyillä paperilaaduilla opasiteetti on tärkeä ominaisuus. Kun halutaan edistää peroksidivalkaisua ditioniittivalkaisun kustannuksella, olisi tärkeää pystyä optimoimaan peroksidivalkaisua niin, että opasiteetti säilyisi mahdollisimman korkeana vaaleuden kasvaessa.

Mekaanisten massojen peroksidivalkaisussa käytetyt kemikaalit ovat yleisimmin vetyperoksidi, lipeä (alkali) ja vesilasi. Emäksen tarkoituksena on nostaa pH riittävän korkealle, jotta varsinaisena valkaisevana aineena toimiva vetyperoksidi dissosioituu tuottaen perhydroksyylianioneja. Vesilasin tarkoituksena on stabiloida vetyperoksidia.

On havaittu, että esimerkiksi peretikkahappokäsittelyllä voidaan saada aikaan selvästi korkeampi opasiteetti samalla vaaleustasolla kuin pelkällä vetyperoksidilla valkaistulla massalla.

Peretikkahappoa voidaan muodostaa myös in situ esimerkiksi asetanhydridistä tai TAED:sta (tetraasetyyli etyleeni diamiini) tai jostakin muusta vastaavasta aktivaattorista. TAED:n haittana on sen korkea hinta ja se, että se on kiinteä aine. Käyttöä varten TAED jouduttaisiin dispergoimaan veteen ennen käyttöä, mikä tekee sen käytön hankalaksi. Lisäksi TAED sisältää typpeä, mikä voi tulla ongelmaksi ympäristön suojelun kannalta. Asetanhydridi olisi suhteellisen halpaa, mutta se aiheuttaisi hajuhaittoja ja olisi työsuojelun kannalta hankala aine. Lisäksi alkaliseen valkaisuliuokseen ($\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{vesilasi}$) syötettynä se aiheuttaisi helposti silikaattisaostumia ja kuluttaisi lipeää.

Papereiden valmistuksessa tähdätään yhä korkeampiin vaaleuksiin. Paperin vaaleuteen voidaan vaikuttaa esimerkiksi käsittelemällä paperia päällysteaineilla, jotka sisältävät mm. pigmenttejä, sideaineita ja pehmitinaineita (JP-hakemus 2 84598). Kuitenkin useiden päällystysaineiden käyttö paperinvalmistuksen loppuvaiheessa lisää edelleen valmistuskustannuksia.

Teknisesti käyttökelpoinen aktivaattori tulisi olla neste-mäinen, pysyvä ja mieluiten pH-arvoltaan sopiva, jottei alkaalisessa peroksidivalkaisussa syntyisi silikaattisaostumia. Lisäetuna olisi typetön aktivaattori ympäristön suojellullisista syistä. Valkaisun apuaineen tulee myös olla edullista paperinvalmistajille. Massojen valkaisuun on siis löydettävä aktivaattori, joka edellämainittujen ehtojen täyttämiseksi on rekisteröity ja helposti saatavissa oleva kohtuuhintainen kaupallinen kemikaali, ja joka voidaan lisätä massaan jo peroksidivalkaisuvaiheessa. Lisäksi on myös kiinnitettävä huomiota aineen muihin vaikutuksiin kuten käyttökelpoisuuteen tehdasoloissa.

Tämän keksinnön tarkoituksena on löytää käyttökelpoinen massan valkaisussa käytettävä aktivaattori, joka täyttää edellä mainitut vaatimukset.

Keksinnön pääasialliset tunnusmerkit ilmenevät oheisista patenttivaatimuksista.

Keksinnön mukaisesti on yllättäen havaittu, että sinänsä
 5 tunnetut glyserolin karboksyylihappoesterit ovat sangen sopivia aktivaattoriaineiksi. Glyserolin karboksyylihappoesterit ovat työhygienian kannalta lähes haitattomia. Glyserolin karboksyyliestereistä käyttökelpoisia ovat erityisesti muura-
 10 hais-, etikka- ja propionihapon mono-, di- ja triesterit. Erityisen edullisia aktivaattoriaineiksi lisättäväksi valkaisuolosuhteissa ovat glyserolin etikkahappoesterit, mm. triasetiini ja diasetiini. Vaikka nämä esterit eivät jo sellaisenaan olisi vesiliukoisia, liukenevat ne täysin alkaliseen peroksidiliuokseen, koska asetyyliryhmät lohkeavat
 15 irti tuottaen perkarboksyylihappoa in situ. Jäännöksenä kemikaalista on glyseroli ja karboksyylihappo. Valkaisussa syntyy luonnostaankin glyserolia ja etikkahappoa.

Keksinnön mukaisia aktivaattoreita ovat glyserolin muura-
 20 hais-, etikka- ja propionihappojen mono-, di- ja triesterit. Edullisia ovat glyserolin etikkahapon mono-, di- ja triesterit.

Hiilivetyketjun liiallinen pituus vähentää aktivaattorin
 25 tehoa, sillä aktivaattorin reaktiomekanismiksi on oletettu perhapon syntyminen peroksidivalkaisussa. Hiilivetyketjun kasvaessa saadaan ainemääränä vähäisempi määrä perhappoa kuin lyhyemmillä hiilivetyketjuilla.

Sopivaksi aktivaattori annokseksi on havaittu 0,2-5
 30 kg/massatonni. Edullinen annostus on 1-3 kg/massatonni. Valkaisuolosuhteet voivat olla normaalit, mm. mekaanisten massojen valkaisussa on käytetty lämpötilaa 50-90°C, sakeutta 5-40% ja viipymää 30-240 minuuttia. Peroksidiannos voi vaihdella vaaleustavoitteesta riippuen 5-50 kg/massatonni. Vastaavasti lipeä ja vesilasiannokset on sovitettava peroksidian-
 35 nokseen sopiviksi. Valkaisuliuoksessa voi lipeän, vesi-

lasin ja vetyperoksidin lisäksi olla kelatointiaineita, kuten DTPA:ta tai joitakin muita stabilaattoreita. Aktivaattorit soveltuvat käytettäväksi erityisesti mekaanisten massojen valkaisuun, kuten hiokkeen (SGW, PGW), hierteen (TMP) tai kemimekaanisten massojen (CTMP) valkaisuun. Aktivaattoreita voidaan myös käyttää kemiallisten massojen, kuten sulfaatti ja sulfiittisellun peroksidivalkaisussa. Massan valmistukseen käytetyllä puulajilla ei ole merkitystä keksinnön toimivuuden kannalta.

10

Seuraavissa keksintöä selostetaan lähinnä esimerkkien 1-4 avulla.

Esimerkki 1.

15 Kemimekaanista-massaa (CTMP) käsiteltiin normaaliin tapaan peroksidilla. Valkaisuaktivaattorin vaikutus on kuvattu taulukossa 1 ja kuvassa 2.

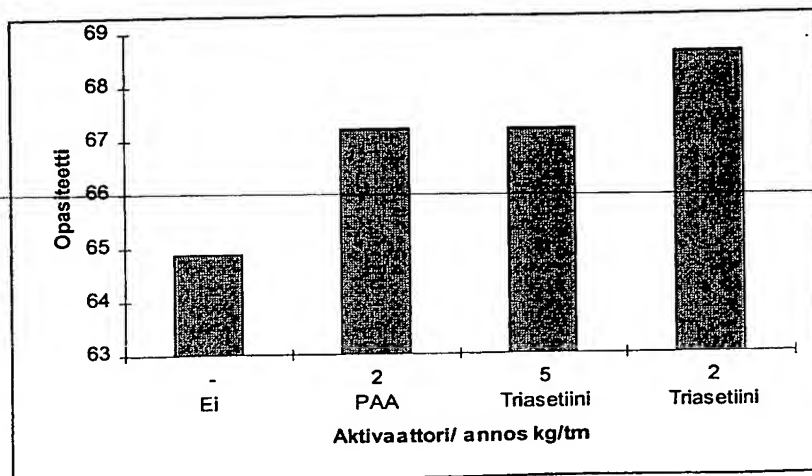
Taulukko 1. CTMP, Valkaisuliuos: NaOH 24 kg + Vesilasi 20 kg + H₂O₂ 30 kg/tm
t=70 °C, Sakeus 30%, 120 min, kelatoitu massa

Aktivaattori	Annos, kg/tm	Vaaleus, %ISO*	Keltaisuus	Opasiteetti
Ei	-	78,4	17,7	64,9
PAA	2	79,1	17	67,2
Triasetiini	5	78	17,9	67,2
Triasetiini	2	78,3	17,8	68,6

Kuva 2.

20

25



Tuloksista havaittiin, että aktivaattorilisäyksellä peroksidivalkaisuun saadaan aikaan selvästi korkeampi opasiteetti samalla vaaleustasolla kuin pelkällä peroksidivalkaisulla. Tuloksista voi myös havaita, etteivät aktivaattorit juuri-
 5 kaan vaikuttaneet ISO-vaaleuteen.

Esimerkki 2.

Kuusihierremassaa, jonka vaaleus oli 60,4 % ISO, opasiteetti 86,5 ja joka sisälsi Mn 100 ppm ja Fe 18 ppm, saatettiin pe-
 10 roksidivalkaisuun. Tulokset ovat taulukossa 2.

Taulukko 2. TMP (kuusi) valkaisu vaiheet

Kelatointikäsittely: Sakeus 10%, pH 5.5, 45 min, t=55 °C, DTPA 2 kg/tm

Sakeutus 15%:iin

Peroksidivalkaisu: 120 min, t=70 °C, Sakeus 15%, H₂O₂ 22 kg, NaOH 22 kg, vesilasi 17,6 kg/tm

Aktivaattori	Annos kg/tm	Jäännös- H ₂ O ₂ , kg/tm	Vaaleus, %ISO	Opasiteetti, %
Ei	0	9,2	74,5	81,4
Triasetiini	1	9,4	75,8	83,1
Triasetiini	2	9,9	75,5	82,8

Tuloksista havaittiin aktivaattorilla olevan peroksidivalkaisussa selvä positiivinen vaikutus massan opasiteettiin, kun vertailuna oli peroksidivalkaisu ilman aktivaattorilisä-
 15 ystä.

Esimerkki 3.

Painehiokemassaa käsiteltiin normaaliin tapaan peroksidilla. Valkaisuaktivaattorin vaikutus on kuvattu taulukossa 3 ja kuvassa 3.

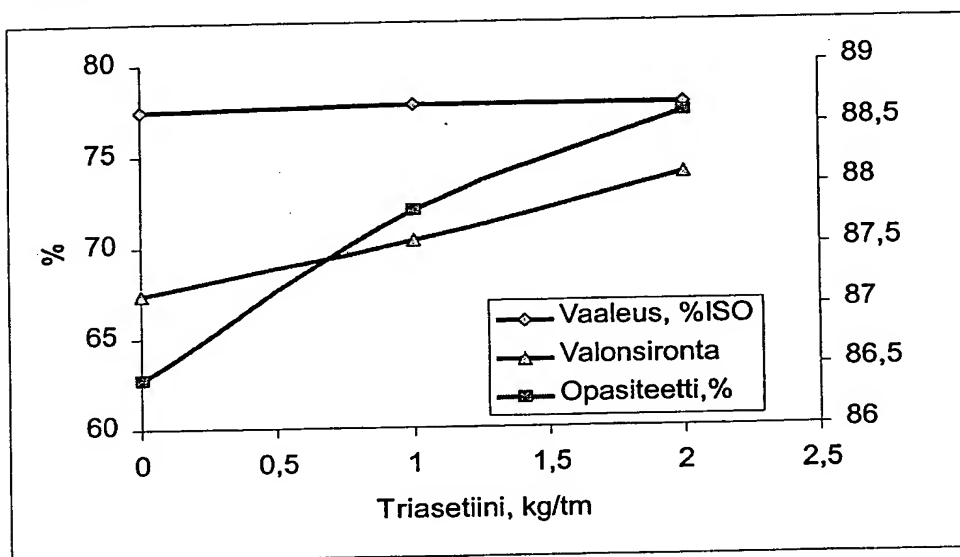
5

Taulukko 3. PGW (painehioke)

Peroksidivalkaisu: Sakeus 28%, 120 min, $t=70\text{ }^{\circ}\text{C}$, H_2O_2 25 kg, vesilasi 18,8 kg, NaOH 25 kg, tehdaskelatoitu

Triasetiini, kg/tm	Vaaleus, %ISO	Opasiteetti,%	Valonsironta	Valonabsorptio
0	77,5	86,4	67,4	0,37
1	77,8	87,8	70,3	0,36
2	77,8	88,6	73,9	0,37

Kuva 3.



Esimerkki 4.

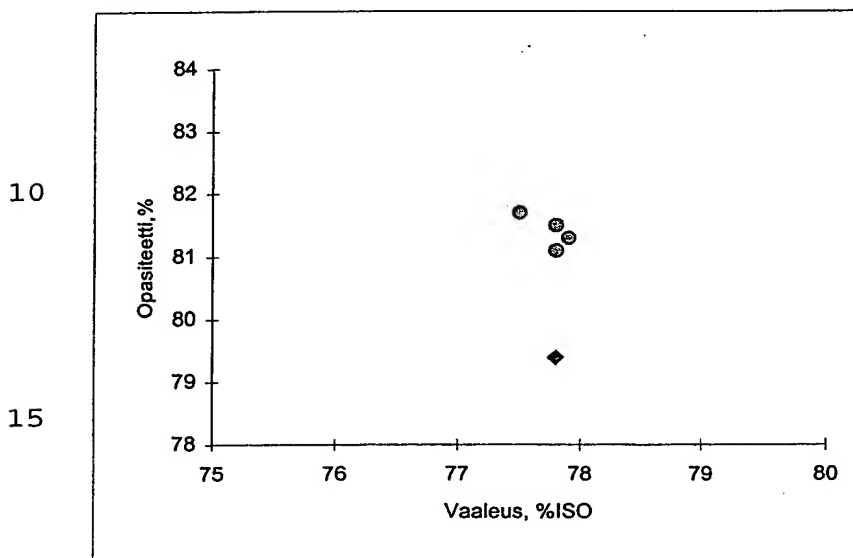
Mekaanista massaa käsiteltiin normaaliin tapaan peroksidilla. Valkaisuaktivaattorin vaikutus peroksidivalkaisussa on kuvattu taulukossa 4 ja kuvassa 4.

5

Taulukko 4. TMP, Valkaisuoliuos: NaOH 20 kg + Vesilasi 18,8 kg + H₂O₂ 20 kg, DTPA 2kg
t=70 °C, sakeus 28%, 120 min, tehdaskelatoitu massa

Aktivaattori	Annos, kg/tm	Vaaleus,% ISO*	Opasiteetti
Ei	-	77,8	79,4
Triasetiini	1	77,9	81,3
Triasetiini	2	77,8	81,1
Triasetiini	5	77,5	81,7
Diasetiini	2	77,8	81,5

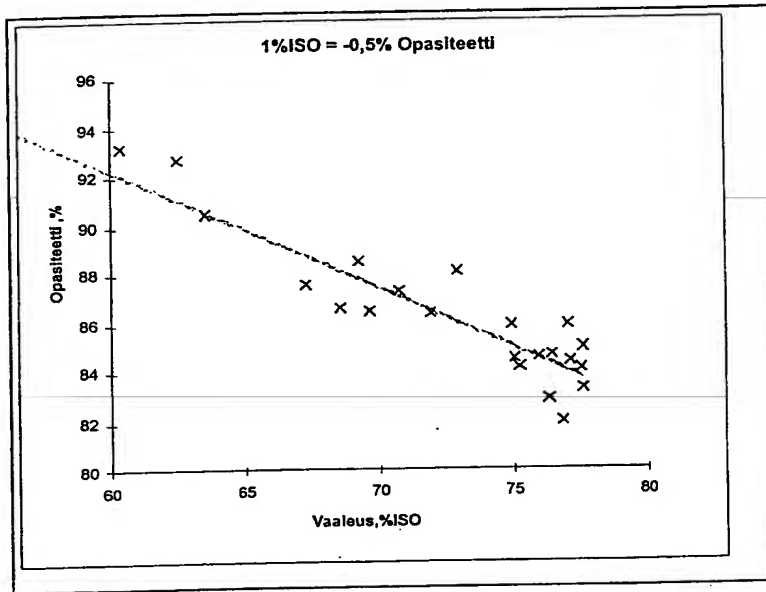
Kuva 4.



20 Tuloksista havaittiin selvä aktivaattorin vaikutus opasiteettiin samalla vaaleustasolla kuin pelkällä peroksidivalkaisulla. Samoin voidaan havaita, että aktivaattorit eivät vaikuta ISO-vaaleuteen.

Kuva 1.

kuva 1. Kuusi-TMP:n opasiteetin muutos valkaistaessa massaa
5 peroksidilla eri vaaleustasoille.



Patenttivaatimukset

1. Ligniiniä sisältävässä paperimassassa käytettävä val-
kaisuaktivaattori t u n n e t t u siitä, että aktivaattori
5 on glyserolin muurahais-, etikka- tai propionihapon mono-,
di- tai triesteri.
2. Vaatimuksen 1 mukainen valkaisuaktivaattori
t u n n e t t u siitä, että aktivaattori on glyserolitrei-
10 asetaatti.
3. Vaatimuksen 1 mukainen valkaisuaktivaattori
t u n n e t t u siitä, että aktivaattori on glyserolidiase-
taatti.
15
4. Vaatimuksen 1 mukainen valkaisuaktivaattori
t u n n e t t u siitä, että aktivaattoria käytetään kemial-
lisen tai mekaanisen massan peroksidivalkaisussa.
- 20 5. Vaatimuksen 1 mukainen valkaisuaktivaattori
t u n n e t t u siitä, että aktivaattoria käytetään
0,2-5 kg/massatonni.
6. Vaatimuksen 1 mukainen valkaisuaktivaattori
25 t u n n e t t u siitä, että aktivaattoria käytetään edulli-
sesti 1-3 kg/massatonni.
7. Vaatimuksen 1 mukainen valkaisuaktivaattori
t u n n e t t u siitä, että aktivaattoria sisältävä val-
30 kaisuliuos voi sisältää lisäksi kelatointiaineita, stabi-
laattoreita, lipeää ja vesilasia.
-
8. Vaatimuksen 1 mukainen valkaisuaktivaattori
35 t u n n e t t u siitä, että aktivaattoria voidaan käyttää
yhdessä peretikkahapon kanssa.

9. Ligniiniä sisältävän massan valkaisumenetelmä
t u n n e t t u siitä, että vetyperoksidia sisältävään val-
kaisuliuokseen lisätään opasiteetin parantamiseksi vaatimuk-
sen 1 mukaista aktivaattoria.

Tiivistelmä

Keksintö koskee valkaisuaktivaattoria, jolla voidaan parantaa valkaistujen ligniiniä sisältävien massojen opasiteettia ja menetelmää sen käyttämiseksi. Aktivaattori on glyserolin muurahais-etikka- tai propioniha-

pon mono-, di- tai triesteri.